

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 13 septembre 1999 (13.09.99)	Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA98005/FA
Demande internationale no PCT/FR98/02805	Date de priorité (jour/mois/année) 13 janvier 1998 (13.01.98)
Date du dépôt international (jour/mois/année) 21 décembre 1998 (21.12.98)	
Déposant LANG, Gérard etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

04 août 1999 (04.08.99)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

R. Forax

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

REC'D 12 OCT 1999

WIPO PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL



(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA98005/FA	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/02805	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21/12/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 13/01/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB A61K7/13		
Déposant L'OREAL et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
 - I ☒ Base du rapport
 - II ☐ Priorité
 - III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
 - IV ☐ Absence d'unité de l'invention
 - V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
 - VI ☐ Certains documents cités
 - VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
 - VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 04/08/1999	Date d'achèvement du présent rapport 08.10.99
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Simon, F N° de téléphone +49 89 2399 2083 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02805

I. Bas du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-22 version initiale

Revendications, N°:

1-22 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-22
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-22
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-22
	Non : Revendications

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02805

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Concernant I point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

La présente demande concerne une composition tinctoriale comprenant une enzyme de type laccase, un agent alcalinisant particulier et un colorant d'oxydation (revendication indépendante 1). Elle a trait aussi à un procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en oeuvre ladite composition (revendication indépendante 20) ainsi qu'à un kit de teinture qui contient les composés de ladite composition (revendication indépendante 22).

1 Il est fait référence aux documents suivants:

D1: EP-A-0 504 005 (PERMA SA) 16 septembre 1992, cité dans la demande

D2: FR-A-2 740 035 (L'OREAL) 25 avril 1997

1.1 Le document D1 (cf. D1, rev. 1) divulgue une composition pour la coloration des fibres kératiniques dont le pH est proche de la neutralité; cette composition contient des précurseurs de colorants tels que des bases et des coupleurs, et une enzyme, avantageusement une laccase. Dans les modes de réalisation de D1, le pH est ajusté avec une solution tampon phosphate.

Cette composition ne nécessite pas pour son activité la présence de peroxyde d'hydrogène et permet de colorer les cheveux sans agresser le cuir chevelu ni la fibre capillaire. Elle permet une couverture durable des cheveux tout en assurant une résistance aux shampooings comparable à celle d'une teinture traditionnelle.

1.2 Le document D2 (cf. D2, rev. 27) divulgue une composition tinctoriale contenant un colorant d'oxydation et un composé de type céramide.

Le document D2 (cf. D2, page 2, lignes 23-26 et page 4, lignes 4-11) enseigne à l'homme du métier que l'utilisation des composés de type céramide dans des compositions tinctoriales permet de conférer aux fibres traitées une coloration résistant mieux aux agressions extérieures, tout en réduisant l'altération que ces fibres traitées subiraient sans céramide.

2 Nouveauté (Art. 33(1) (2) PCT)

L'invention dont la protection est demandée est considérée comme nouvelle car il n'a pas été trouvé d'antériorité dans l'état de la technique cité dans le rapport de

THIS PAGE BLANK (USPTO)

recherche internationale.

En particulier, les compositions de D1 ne contiennent pas d'agent alcanisant tel que défini dans la présente revendication 1, et celles de D2 ne contiennent pas d'enzyme de type laccase.

3 Activité inventive (Art. 33(1) (3) PCT)

Le document D2 qui a le maximum de caractéristiques techniques en commun avec la présente invention est considéré comme l'état de la technique le plus proche. Selon la demanderesse, ces compositions ne permettent pas d'obtenir des colorations qui soient suffisantes sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (cf. présente description page 2, lignes 14 à 27).

Bien que le document D2 ait trait à des compositions tinctoriales contenant une céramide, qui est un acide aminé basique permettant de résoudre le problème formulé ci-dessus (cf. présente revendication 1), rien dans D2 n'indique à l'homme du métier que l'utilisation des céramides conduit à une homogénéisation de la coloration. La présente invention ne semble donc pas être évidente pour un homme du métier; elle est donc considérée comme impliquant une activité inventive.

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

- 1 Dans la présente revendication dépendante 6, l'unité u qui caractérise la quantité de laccase de 1000 à $4 \cdot 10^7$ a été omise (cf. présente description, page 6, ligne 10).
- 2 La présente revendication 18 contient manifestement une erreur, dans la mesure où la présente description, page 20, lignes 5 à 7, stipule que le pH varie de 6 à 11 alors que ladite revendication revendique un domaine compris entre 4 et 11.
- 3 La caractéristique de la revendication 10, selon laquelle les bases d'oxydation sont choisies parmi les orthoparaphénylènediamines, n'est pas mentionnée dans la description. La revendication 10 ne se fonde donc pas sur la description, comme l'exige l'article 6 PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference OA98005/FA	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/02805	International filing date (day/month/year) 21 December 1998 (21.12.98)	Priority date (day/month/year) 13 January 1998 (13.01.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/13		
Applicant L'OREAL		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
NOV 13 2000
TC 1700 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 04 August 1999 (04.08.99)	Date of completion of this report 08 October 1999 (08.10.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/02805

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-22, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-22, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 98/02805

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present application relates to a dyeing composition comprising a laccase type enzyme, a specific alkalizing agent and an oxidation colourant (independent Claim 1). The present application also covers a method for dyeing keratin fibres which implements said composition (independent Claim 20), as well as a dyeing kit which contains the compounds of said composition (independent Claim 22).

1 Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 504 005 (PERMA SA) 16 September 1992,
cited in the application

D2: FR-A-2 740 035 (L'OREAL) 25 April 1997

1.1 Document D1 (cf. D1, Claim 1) discloses a composition for colouring keratin fibres wherein the pH is close to neutral; this composition contains colourant precursors such as bases and couplers, and an enzyme, which is advantageously a laccase. In the various embodiments of D1, the pH is adjusted with a phosphate buffer solution.

This composition does not require the presence of hydrogen peroxide for its activity and enables hair to be coloured without damaging the scalp or capillary fibres. This composition provides a long-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

lasting coverage of the hair whilst ensuring a resistance to shampooing comparable to that of traditional dyes.

- 1.2 Document D2 (cf. D2, Claim 27) discloses a dyeing composition comprising an oxidation colourant and a ceramide type compound.

Document D2 (cf. D2, page 2, lines 23 to 26 and page 4, lines 4 to 11) teaches a person skilled in the art that using ceramide type compounds in dyeing compositions gives the treated fibres a colouring that is more resistant to extraneous aggression, whilst reducing the adverse effects that these treated fibres would undergo without ceramide.

2 Novelty (PCT Article 33(1) and (2))

The invention for which protection is sought is considered to be novel because it is not anticipated in the prior art cited in the international search report.

In particular, the compositions of D1 do not contain an alkalizing agent as defined in present Claim 1, and the compositions of D2 do not contain a laccase type enzyme.

3 Inventive Step (PCT Article 33(1) and (3))

Document D2, which has the greatest number of technical features in common with the present application, is considered to be the closest prior art. According to the applicant, these compositions do not lead to colourings in which the colour is evenly spread along the length of the fibre (cf. the present description, page 2, lines 14 to 27).

Although document D2 covers dyeing compositions containing a ceramide, which is a basic amino acid, for solving the above-formulated problem (cf.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 98/02805

present Claim 1), nothing in D2 indicates to a person skilled in the art that using ceramides leads to an evenly spread colouring. The present invention does not, therefore, appear to be obvious to a person skilled in the art. The present invention is, therefore, considered to involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- 1 In present dependent Claim 6, the unit 'u', which characterises the quantity of laccase from 1000 to $4 \cdot 10^7$ has been omitted (cf. the present description, page 6, line 10).
- 2 Present Claim 18 obviously contains an error, inasmuch as the present description, page 20, lines 5 to 7, stipulates that the pH varies from 6 to 11, whereas said claim specifies a range from 4 to 11.
- 3 The feature of Claim 10, according to which the oxidation bases are chosen from orthoparaphenylenediamines, is not mentioned in the description. Claim 10 is not, therefore, based on the description, as required by PCT Article 6.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 0A98005/FA	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 98/ 02805	Date du dépôt international(jour/mois/année) 21/12/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 13/01/1998
Déposant L'OREAL et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☒ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

COMPOSITION TINCTORIALE CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/36036 (43) Date de publication internationale: 22 juillet 1999 (22.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02805 (22) Date de dépôt international: 21 décembre 1998 (21.12.98) (30) Données relatives à la priorité: 98/00250 13 janvier 1998 (13.01.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LANG, Gérard [FR/FR]; 51 B, rue Robert Thomas, F-95390 Saint Prix (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Rousselin, F-78480 Verneuil/Seine (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 6, rue B. Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: DYEING COMPOSITION CONTAINING A LACCASE AND KERATINOUS FIBRE DYEING METHOD (54) Titre: COMPOSITION TINCTORIALE CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERA- TINIQUES (57) Abstract <p>The invention concerns a cosmetic composition for oxidation dyeing of keratinous fibres comprising in a support suitable for keratinous fibre dyeing: (a) at least an enzyme such as laccase; (b) at least a particular alkalising agent; (c) at least an oxidation colouring agent, as well as the dyeing methods using said composition.</p> (57) Abrégé <p>La présente demande concerne une composition cosmétique destinée à la coloration par oxydation des fibres kératiniques comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques: (a) au moins une enzyme de type laccase; (b) au moins un agent alcalinisant particulier; (c) au moins un colorant d'oxydation; ainsi que les procédés de teinture mettant en oeuvre cette composition.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION TINCTORIALE CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES

La présente invention a trait à une composition de teinture par oxydation des
5 fibres kératiniques comprenant au moins une enzyme de type laccase, au moins
un colorant d'oxydation et au moins un agent alcalinisant particulier ainsi que les
procédés de teinture des fibres kératiniques notamment des cheveux humains
mettant en œuvre cette composition.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement
15 bases d'oxydation. Les précurseurs de coloration d'oxydation, ou bases
d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à
des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de
condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases
20 d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
25 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces bases d'oxydation, doit par
ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans
inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances
30 dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents
extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration,
frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui
5 peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des
10 milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à
15 l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742, les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions
20 comprenant au moins un colorant d'oxydation en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde
25 d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

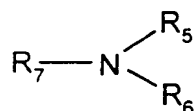
La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.
30

La Demanderesse a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions contenant au moins comme système oxydant une enzyme du type laccase et au

- moins un agent alcalinisant particulier que l'on définira plus en détail ci-dessous, pouvant constituées en présence de colorants d'oxydation, des formulations de teinture prêtes à l'emploi conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, ni
- 5 de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

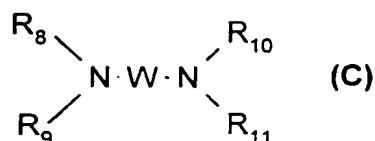
- 10 La présente invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, destinée à la coloration par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques :
- 15 **-(a)** au moins une enzyme du type laccase ;
- (b)** au moins un agent alcalinisant choisi dans le groupe formé par :
- (i) un acide aminé basique ;
- (ii) un composé de formule **(A)** suivante :
- 20 $X(OH)_n$ dans laquelle, X représente K, Li lorsque $n=1$; X représente Mg, Ca lorsque $n=2$; X représente $N^+R_1R_2R_3R_4$ avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, désignant un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , lorsque $n=1$;
- (iii) un composé de formule **(B)** suivante :



- 25 dans laquelle, R_5 désigne un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; R_6 , R_7 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ;
- 30 sous réserve que

- R_5, R_6, R_7 ne désignent pas simultanément le radical β -hydroxyalkyle en C_2 ,
 - si R_6 et R_7 désignent simultanément H, alors R_5 ne désigne pas un radical monohydroxyalkyle en C_2 , ou monohydroxyalkyle ramifié en C_4 ,
 - si R_5 désigne hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_6 et qu'en même temps R_6
- 5 désigne un radical alkyle en C_1-C_6 alors R_7 ne désigne pas H ou un radical alkyle en C_1-C_6 ;

(iv) un composé de formule (C) suivante :



- 10 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_8, R_9, R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;
- 15 -(c) au moins un colorant d'oxydation à l'exception des colorants indoliques autooxydables.

La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases

20 d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique (levures, moisissures, champignons) ou d'origine bactérienne, les organismes d'origine pouvant être mono ou pluricellulaires. Elles peuvent être obtenues par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les

25 laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles qu'indiquées dans la demande FR-A-2 694 018 comme celles que l'on retrouve dans les extraits des Anacardiacees tels que par exemple les extraits de *Magnifera indica*, *Schinus molle* ou *Pleiogynium timoriense*, dans les extraits des Podocarpacees, de *Rosmarinus off.*, de *Solanum tuberosum*, d'*Iris sp.*, de

30 *Coffea sp.*, de *Daucus carota*, de *Vinca minor*, *Persea americana*, *Catharethus*

roseus, *Musa* sp., *Malus pumila*, *Ginkgo biloba*, *Monotropa hypopithys* (sucepin), *Aesculus* sp., *Acer pseudoplatanus*, *Prunus persica*, *Pistacia palaestina*.

5 Parmi les laccases d'origine fongique éventuellement obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer la ou les laccases issues de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola* et de *Rhus vernicifera* comme indiquées dans les demandes FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; celles décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837,
10 WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple celles issues de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia orizae*, ou leurs variantes. On peut aussi citer celles issues de *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de
15 *Neurospora crassa*, de *Coriolus versicol*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de *Podospora anserina*, d'*Agaricus bisporus*, de *Ganoderma lucidum*, de *Glomerella cingulata*, de *Lactarius piperatus*, de *Russula delica*, d'*Heterobasidion annosum*, de *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*,
20 de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvermisporea*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitius squalens* et de leurs variantes.

On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine fongique
25 éventuellement obtenues par biotechnologie.

L'activité enzymatique des laccases de l'invention ayant la syringaldazine parmi leurs substrats peut être définie à partir de l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie. L'unité lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la
30 conversion de 1mmole de syringaldazine par minute à pH 5,5 à 30°C. L'unité u correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 530 nm de

0,001 par minute en utilisant la syringaldazine comme substrat, à 30°C et à pH 6,5.

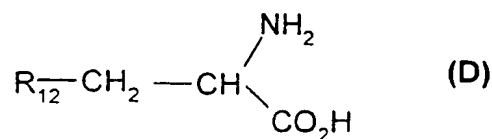
L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut aussi être définie à partir de l'oxydation de la paraphénylènediamine. L'unité ulac correspond à la quantité
5 d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 496,5nm de 0,001 par minute en utilisant la paraphénylènediamine comme substrat (64 mM) à 30°C et à pH 5.

Selon l'invention, on préfère déterminer l'activité enzymatique en unités ulac.

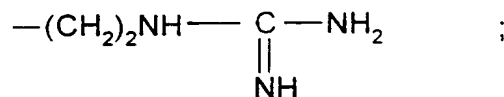
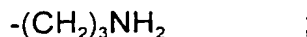
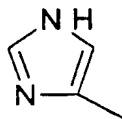
Les quantités de laccase utilisées dans les compositions de l'invention varieront en fonction de la nature de la laccase choisie. De façon préférentielle, elles
10 varieront de 0,5 à 2000 lacu, ou de 1000 à $4 \cdot 10^7$ unités u, ou de 20 à $2 \cdot 10^6$ unités ulac pour 100g de composition.

Au sens de la présente invention, i.e. dans le texte qui précède et qui suit, on définit, par "acide aminé basique", soit (i) un acide aminé présentant en plus de la
15 fonction amine positionnée en α du groupement carboxyle, un groupement cationique (ou basique) supplémentaire; soit (ii) un acide aminé présentant une chaîne latérale (hydrophile) cationique (ou basique); soit (iii) un acide aminé portant une chaîne latérale constituée d'une base azotée. Ces définitions sont généralement connues et publiées dans les ouvrages de biochimie générale tels
20 que J.H. WEIL (1983) pages 5 et suivantes, Lubert STRYER (1995) page 22, A. LEHNINGER (1993) pages 115-116, DE BOECK-WESMAEL (1994) pages 57-59.

Les acides aminés basiques conformes à l'invention sont choisis de préférence
25 parmi ceux répondant à la formule (D) suivante :



où R_{12} désigne un groupe choisi parmi :



10

Les composés correspondants à la formule (D) sont l'histidine, la lysine, l'ornithine, la citrulline, l'arginine.

- 15 Dans les composés de formule (A) ou (B), selon l'invention, les radicaux alkyles peuvent être linéaires ou ramifiés et les radicaux polyhydroxyalkyle désignent des radicaux comportant de 2 à 6 groupes hydroxy et de préférence de 2 à 4.

- 20 Les composés de formule (B) selon l'invention sont de préférence choisis dans le groupe constitué par la diéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 2-amino-2-éthyl-1,3-propanediol, le 2-amino-1-n-butanol, le 1-diéthylamino-2,3-propanediol, le tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane, l'éthylmonoéthanolamine.

25

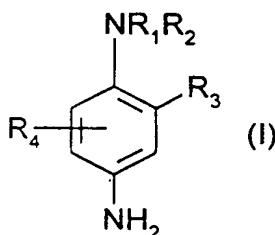
Les compositions conformes à l'invention renferment les agents alcalinisants particuliers définis ci-dessus à des teneurs pondérales qui peuvent aller de 0,001% à 20 %, de préférence de 0,01 % à 5 % et encore plus préférentiellement de 0,05 % à 3%, par rapport au poids total de la composition.

La nature du ou des colorants d'oxydation utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Ils sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

5

Les bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

- 10 Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



- 15 dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 20 - R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄ ;
- 25 - R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

- 5 Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

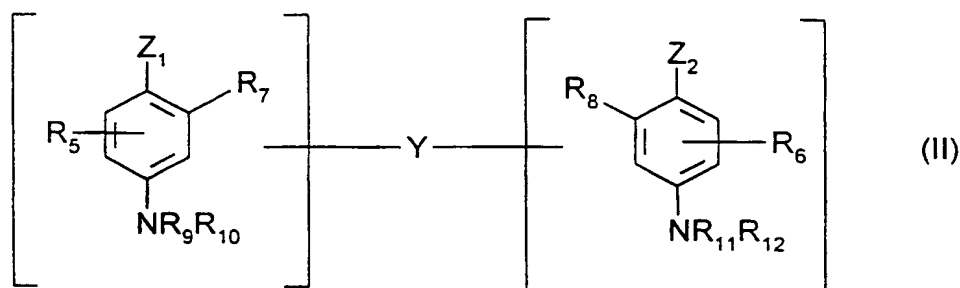
- 25 Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

5

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-\text{NH}_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

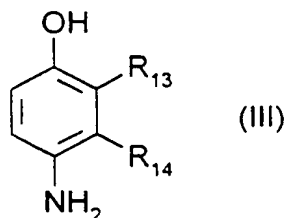
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_{13} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), aminoalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 ,
 - R_{14} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ,
5 monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),
étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.
- 10 Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl)
15 phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol,
20 le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

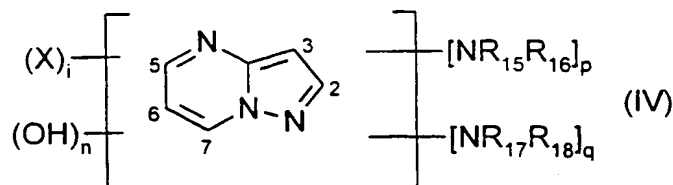
Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques,
25 les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la
30 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la
5 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet
10 WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le
15 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le
20 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



dans laquelle :

- R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} , identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyl), un radical (C_1-C_4) alkylamino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl- ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1-C_4 ;

- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

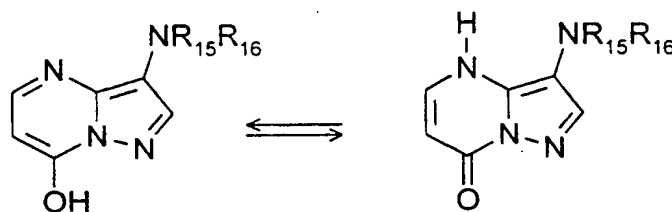
- la somme $p + q$ est différente de 0 ;

- lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes $NR_{15}R_{16}$ et $NR_{17}R_{18}$ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe $NR_{15}R_{16}$ (ou $NR_{17}R_{18}$) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

5

Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :

10



Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

15

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol

20

- le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

25

et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

5 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- 10 - N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

15

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- 20 - A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higashishi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

25

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 30 Le ou les coupleurs pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des méta-phénylènediamines,

des méta-aminophénols, des métadiphénols, des coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le
5 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-
benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le
2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-
méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-
propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-
10 hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le
1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 2,6-diméthyl-
pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl-
pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du
poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus
préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

20 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre
des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont
notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les
tartrates, les lactates et les acétates.

25 La composition tinctoriale de l'invention peut encore contenir, en plus des
colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les
nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis
parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

30 La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également
renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la
teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques,
non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des

agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des agents dispersants, des agents
5 filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées
10 intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter
15 sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation et la ou les laccases sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit
20 être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant
25 en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour
30 développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

- 5 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins
- 10 une enzyme de type laccase et au moins un agent alcalinisant particulier tels que définis ci-dessus, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

- Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, l'agent alcalinisant peut
- 15 être incorporé dans la composition (A).

- Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus
- 20 et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

- 25 Le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) des compositions tinctoriales conformes à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et
- 30 l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

- 5 Le pH des compositions tinctoriales conformes à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase ne soit pas altérée. Il varie généralement de 6 à 11 environ, et plus préférentiellement de 6 à 9 environ.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

10

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

15

EXEMPLE 1 : Composition de teinture

On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en
20 grammes) :

- | | |
|--|----------------|
| - Laccase issue de la <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités/mg | 1,8 g |
| unités / mg, commercialisée par la société SIGMA. | |
| - Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de | |
| 25 matière active (M.A.) vendu sous la dénomination | |
| ORAMIX CG110 par la société SEPPIC | 8,0 g |
| - Paraphénylènediamine | 0,254 g |
| - Dichlorhydrate de 2.4-diaminophénoxyéthanol | 0,260 g |
| - Arginine | qs pH 6,5 |
| 30 - Eau déminéralisée | qsp 100 g |

Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

- 5 On obtient des mèches de cheveux teintées en gris bleuté.

Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg. peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg vendue par la société I.C.N.

10

EXEMPLE 2 : Composition de teinture

- 15 On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

	- Laccase issue de la <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités/mg	1,8 g
	unités / mg, commercialisée par la société SIGMA.	
20	- Alkyl (C_8 - C_{10}) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC	8,0 g
	- Paraphénylènediamine	0,254 g
	- Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	0,260 g
25	- Ethanol	20,0 g
	- Citrulline	qs pH 8,0
	- Eau déminéralisée	qsp 100 g

- 30 Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

On obtient des mèches de cheveux teintées en gris bleuté.

Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg
5 vendue par la société I.C.N.

REVENDICATIONS

5 1. Composition prête à l'emploi pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques :

10 -(a) au moins une enzyme du type laccase ;

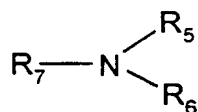
-(b) au moins un agent alcalinisant choisi dans le groupe formé par :

(i) un acide aminé basique ;

(ii) un composé de formule (A) suivante :

15 $X(OH)_n$ dans laquelle, X représente K, Li lorsque $n=1$; X représente Mg, Ca lorsque $n=2$; X représente $N^+R_1R_2R_3R_4$ avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, désignant un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , lorsque $n=1$;

(iii) un composé de formule (B) suivante :



20

dans laquelle, R_5 désigne un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; R_6 , R_7 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ;

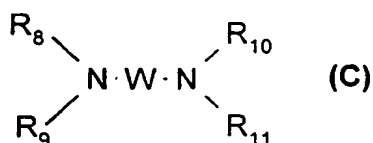
25 sous réserve que

• R_5, R_6, R_7 ne désignent pas simultanément le radical β -hydroxyalkyle en C_2 ,

• si R_6 et R_7 désignent simultanément H, alors R_5 ne désigne pas un radical monohydroxyalkyle en C_2 , ou monohydroxyalkyle ramifié en C_4 .

•si R_5 désigne hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_6 et qu'en même temps R_6 désigne un radical alkyle en C_1-C_6 alors R_7 ne désigne pas H ou un radical alkyle en C_1-C_6 ;

(iv) un composé de formule (C) suivante :



5

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_8 , R_9 , R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;

10

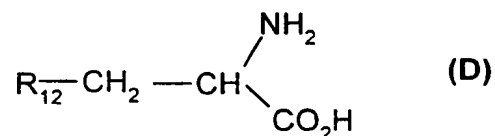
-(c) au moins un colorant d'oxydation à l'exception des colorants indoliques autooxydables.

15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique, d'origine bactérienne, ou obtenues par biotechnologie.

20 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, où les laccases sont choisies parmi celles produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne.

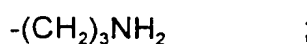
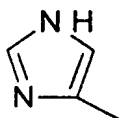
25 4. Composition selon la revendication 3, où les laccases sont choisies parmi celles extraites des Anacardiacees ou des Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila. Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin), Aesculus sp., Acer pseudoplatanus, Prunus persica, Pistacia palaestina.

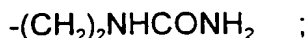
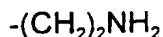
5. Composition selon la revendication 2, où les laccases sont choisies parmi celles issues de *Pyricularia oryzae*, de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola*, de *Rhus vernicifera*, de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Trametes versicolor*, de
- 5 *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de *Neurospora crassa*, de *Coriolus versicol*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de *Podospora anserina*, d'*Agaricus bisporus*, de *Ganoderma lucidum*, de *Glomerella cingulata*, de *Lactarius piperatus*, de *Russula delica*, d'*Heterobasidion annosum*, de
- 10 *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*, de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvermispora*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitus squalens*, ainsi que leurs variantes.
- 15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont présentes dans des quantités allant de 0,5 à 2000 lacu, ou de 1000 à $4 \cdot 10^7$, ou de 20 à $2 \cdot 10^6$ unités ulac, pour 100g de composition.
- 20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les acides aminés basiques répondent à la formule (D) suivante :



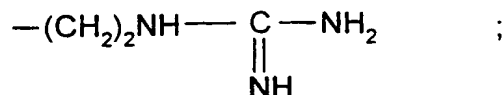
où R_{12} désigne un groupe choisi parmi :

25





5



8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les composés de formule (B) sont choisis parmi la diéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 2-amino-2-éthyl-1,3-propanediol, le 2-amino-1-n-butanol, le 1-diéthylamino-2,3-propanediol, le tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane, l'éthylmonoéthanolamine.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les agents alcalinisants sont utilisés à des teneurs pondérales allant de 0,001% à 20 %, de préférence de 0,01 % à 5 % et encore plus préférentiellement de 0,05 % à 3%, par rapport au poids total de la composition.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des bases d'oxydation choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

25

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présents dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des coupleurs choisis parmi les

30

métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

5 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.

20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

25 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence allant 1 à 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et encore plus préférentiellement allant de 5 à 30 % en poids environ.

30 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que le pH varie de 4 à 11 environ, et de préférence de 6 à 9 environ.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique utilisé classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux choisi dans le groupe constitué par des agents tensio-actifs, des polymères, des agents

épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

5

20. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 19, pendant un
10 temps suffisant pour développer la coloration désirée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins
15 un colorant d'oxydation tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 10 à 14 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme du type laccase telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres
20 kératiniques ; la composition (A) ou la composition (B) contenant l'agent alcalinisant tel que défini dans les revendications 1 et 7 à 9.

22. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que
25 définie dans la revendication 21 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 21.

RAPPORT DE REC CHE INTERNATIONALE

le Internationale No

PCT/FR 98/02805

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-22
Y	FR 2 740 035 A (OREAL) 25 avril 1997 voir le document en entier ---	1-22
A	WO 97 19999 A (NOVONORDISK AS ; AASLYNG DORRIT (DK); SOERENSEN NIELS HENRIK (DK);) 5 juin 1997 voir le document en entier ---	1-22
A	DE 44 40 955 A (HENKEL KGAA) 23 mai 1996 voir le document en entier ---	1-22
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Internationale No

PCT/FR 98/02805

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0504005 A	16-09-1992	FR 2673534 A	11-09-1992
		AT 121931 T	15-05-1995
		CA 2061826 A	09-09-1992
		DE 69202290 D	08-06-1995
		DE 69202290 T	09-11-1995
		ES 2072720 T	16-07-1995
		JP 6172145 A	21-06-1994
FR 2740035 A	25-04-1997	CA 2232426 A	01-05-1997
		EP 0855896 A	05-08-1998
		WO 9715271 A	01-05-1997
		JP 10512292 T	24-11-1998
		PL 326867 A	26-10-1998
WO 9719999 A	05-06-1997	AU 7622096 A	19-06-1997
		CA 2238697 A	05-06-1997
		CN 1203615 A	30-12-1998
		EP 0865465 A	23-09-1998
DE 4440955 A	23-05-1996	WO 9615766 A	30-05-1996
		EP 0792140 A	03-09-1997
		JP 10508862 T	02-09-1998
FR 2694018 A	28-01-1994	AUCUN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)